

学校编码: 10384

密级_____

学号: 22420071150844

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

近岸与河口水体中 20 种有机氯和拟除虫
菊酯类农药的测定方法研究及其应用

Study on the Measurement of 20 Organochlorine and
Pyrethroid Pesticides in Estuarine and Coastal Seawater
and Its Application

汪厦霞

指导教师姓名: 弓振斌 教授

专 业 名 称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

2010 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
名词缩略.....	V
第一章 绪论.....	1
1.1 有机氯和拟除虫菊酯类农药的简介.....	1
1.1.1 有机氯和拟除虫菊酯类农药的使用情况.....	2
1.1.2 有机氯和拟除虫菊酯类农药的性质与危害.....	2
1.2 近岸与河口水体中有机氯和拟除虫菊酯类农药的来源与归宿及对水生生态系统的影 响.....	3
1.2.1 近岸与河口水体中有机氯和拟除虫菊酯类农药的来源与归宿.....	3
1.2.2 有机氯和拟除虫菊酯类农药对水生生态系统的影响.....	4
1.3 近岸与河口水体中农药测定的前处理技术进展.....	4
1.3.1 液-液萃取法 (LLE).....	5
1.3.2 液相微萃取 (LPME).....	5
1.3.3 分散液液微萃取 (DLLME).....	6
1.3.4 固相萃取 (SPE).....	8
1.3.5 固相微萃取 (SPME).....	8
1.3.6 搅拌棒吸附萃取 (SBSE).....	10
1.4 研究工作的目的与意义.....	11
参考文献.....	12
第二章 近岸与河口水体中 20 种农药的固相萃取富集-气相色谱测定	
方法研究.....	19
2.1 主要仪器与试剂.....	19
2.2 实验部分.....	20
2.2.1 水样的固相萃取方法.....	20

2.2.1.1 固相萃取小柱装填.....	20
2.2.1.2 水样制备.....	20
2.2.1.3 样品预处理过程.....	20
2.2.2 色谱条件.....	22
2.2.3 定性、定量方法.....	22
2.3 结果与讨论	26
2.3.1 水样前处理方法优化.....	26
2.3.1.1 固相萃取填料的选择.....	26
2.3.1.2 洗脱溶剂的极性和用量的选择.....	28
2.3.1.3 水样的穿透体积.....	30
2.3.1.4 水样 pH 值对目标物回收率的影响.....	32
2.3.1.5 水样盐度对固相萃取效率的影响.....	33
2.3.2 方法的性能指标.....	35
2.3.2.1 方法精密度.....	35
2.3.2.2 方法加标回收实验.....	37
2.3.2.3 方法的检出限与定量限.....	39
2.3.3 质量控制.....	41
2.4 本章小结	42
参考文献	43

第三章 泉州湾表层水中有机氯和拟除虫菊酯类农药含量及分布特

征	45
3.1 研究区域概况	45
3.1.1 自然与社会经济概况.....	45
3.1.2 泉州湾污染情况.....	45
3.2 采样站位布设	46
3.3 测定结果	48
3.3.1 泉州湾陆源入海污染源表层水中目标农药测定结果.....	48
3.3.2 泉州湾浅海表层水中目标农药测定结果.....	49
3.4 泉州湾表层水中有机氯和拟除虫菊酯类农药的分布特征	54
3.4.1 泉州湾表层水的理化参数.....	54
3.4.2 表层水中有机氯和拟除虫菊酯类农药的分布特征.....	55

3.5 本章小结	57
参考文献	58
第四章 结论及展望	60
在学期间发表的论文及参加的科研项目	61
致 谢	62

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract (In Chinese)	I
Abstract (In English)	III
Abbreviations	V
Charter I Prolegomenon	1
1.1 Introduction of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides	1
1.1.1 Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in China and Application Status	2
1.1.2 Characters and Harmfulness of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides	2
1.2 The Approach and Fate of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in Coastal and Estuarine Seawater and Its Harmfulness in Aquatic Ecosystem ...	3
1.2.1 The Approach and Fate of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in Coastal and Estuarine Seawater	3
1.2.2 The Harmfulness of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in Aquatic Environment	4
1.3 Pretreatment Technologies of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in Coastal and Estuarine Seawater	4
1.3.1 Liquid-Liquid Extraction (LLE)	5
1.3.2 Liquid Phase Micro-extraction(LPME)	5
1.3.3 Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME)	6
1.3.4 Solid Phase Extraction (SPE)	8
1.3.5 Solid Phase Micro-extraction (SPME)	8
1.3.6 Stir-bar Sorptive Extraction (SBSE)	10
1.4 Objective and Significance of This Work	11
References	12
Charter II Measurement of 20 Pesticides in Coastal and Estuarine Seawater by SPE Enrichment and GC Detection	19

2.1 Instrumentation and Chemicals	19
2.2 Experimental	20
2.2.1 Pretreatment Method of Water Sample	20
2.2.1.1 Loading SPE Cartridge	20
2.2.1.2 Water Preparation	20
2.2.1.3 Sample Pretreatment	20
2.2.2 GC Conditions	22
2.2.3 Qualitative and Quantitative Method	22
2.3 Results and Discussion	26
2.3.1 Optimization of Water Pretreatment	26
2.3.1.1 Selection of SPE Sorbents	26
2.3.1.2 Selection of Eluent and Volume	28
2.3.1.3 Optimization of Penetration Volume	30
2.3.1.4 The Influence of pH	32
2.3.1.5 The Influence of Salinity	33
2.3.2 Parameters of the Method	35
2.3.2.1 Precisions	35
2.3.2.2 Recoveries	37
2.3.2.3 Method Detection Limits and Quantization	39
2.3.3 Quality Control	41
2.4 Conclusions	42
References	43

Charter III Distribution of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides

in Surface Water of Quanzhou Bay	45
3.1 The General Situation	45
3.1.1 Natural Environment and Socio-economic Profile	45
3.1.2 Pollution Situation in Quanzhou Bay	45
3.2 Sampling Location	46
3.3 Results of Determination	48
3.3.1 Detected Results of Pesticides in Terrestrial Water	48
3.3.2 Detected Results of Pesticides in Neritic Surface Water	49

3.4 Distribution of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in Surface Water of Quanzhou Bay	54
3.4.1 Physical and Chemical Parameters of Quanzhou Bay	54
3.4.2 Distribution of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in Surface Water	55
3.5 Conclusions	57
References	58
Charter IV Conclusions and Prospects	60
Publications and Research Projects during Master Degree Study	61
Acknowledgement	62

摘要

一些高毒的有机氯农药品种虽然已禁止使用将近 30 年,但是由于其难降解、高残留的性质,仍将长期存在于环境介质中;拟除虫菊酯类农药属于低毒、低残留农药,但是已有研究表明其严重危害水生生物。存在于环境中的这两类农药极易通过降雨、地表径流、大气沉降等途径进入水体中,对水生生态系统造成危害。目前,对近岸与河口高盐度水体中有机氯和拟除虫菊酯类农药同时测定的方法极少,研究近岸与河口水体中 20 种有机氯和拟除虫菊酯类农药的同时测定方法,可为农药在近岸及河口区环境地球化学、海洋生物地球化学研究提供方法学基础。

论文分为四个部分:

第一章介绍了有机氯和拟除虫菊酯类农药的主要性质及其对水生生态系统的危害。综述了国内外水体中有机氯和拟除虫菊酯类农药测定的前处理方法,在此基础上提出本论文的研究目标。

第二章建立了近岸与河口水体中 20 种有机氯和拟除虫菊酯类农药的固相萃取小柱富集-气相色谱测定方法。通过对填料、洗脱溶剂、水样穿透体积、pH 和盐度等参数的优化,建立了采用 600 mgC18-氨基混合填料 ($m:m$, 5:1) 萃取小柱富集水体中农药组分,以 10 mL 正己烷-乙酸乙酯 ($v:v$, 9:1) 洗脱,浓缩后用气相色谱进行测定的方法。方法的相对标准偏差 (RSD) 在 0.9%~5.3% 之间 (10 ng/L, $n=5$), 样品加标回收率除艾氏剂 (30.8%) 和 p,p' -DDE (56.2%) 外,其它各组分的回收率在 60.9%~113.3% 之间,方法检出限 (DL, 3σ) 为 0.20 ng/L~2.18 ng/L,可满足近岸及河口高盐度海水样品中 20 种农药同时测定的要求。

第三章将上述建立的方法应用于泉州湾表层水中有机氯和拟除虫菊酯类农药的测定。并研究泉州湾陆源污染源与浅海表层水中有机氯和拟除虫菊酯类农药的含量与分布特征。

第四章对研究工作进行总结,并对后续工作进行展望。

研究工作的创新之处在于,对近岸与河口水体中 20 种农药的测定方法进行了系统研究,采用实验室自制的固相萃取装置和混合填料固相萃取小柱进行高盐度海水中不同极性目标农药的同时富集,所建立的方法可应用于高盐度海水、淡咸水以及河水样品。方法精密度高,检出限好,对低至 ng/L 浓度的农药进行富集时的富集倍数高达 1000。建立的方法可应用于泉州湾表层水中 20 种农药的测定及空间分布研究。

关键词: 农药; 近岸与河口水体; 固相萃取; 气相色谱法。

Abstract

Some high toxic organochlorine pesticides will exist in environment for quite long term because of the difficulty of degradation. Though pyrethroid pesticides are of low toxicity, some investigations have revealed that they seriously endanger aquatic organism. These pesticides will be rushed into estuarine and coastal seawater by means of rain and surface runoff, consequently destroy aquatic ecosystem. There are a few publications to deal with the accurate measurement of organochlorine and pyrethroid pesticides in high salinity of estuarine and coastal seawater. Method development for the determination of 20 organochlorine and pyrethroid pesticides in coastal and estuarine seawater is of significant and important in the study of environmental geochemistry and biogeochemistry.

The thesis includes 4 parts:

Chapter I introduced the chemical properties and the hazard to aquatic ecosystem of organochlorine and pyrethroid pesticides, summarized pre-treatment techniques for organochlorine and pyrethroid pesticides determination in seawater.

In Chapter II, a method for the measurement of 20 organochlorine and pyrethroid pesticides in coastal and estuarine seawater by solid phase extraction (SPE)-gas chromatography (GC) was developed. The experimental conditions such as sorbent, eluant solvent, breakthrough volume, pH value and salinity of the seawater samples have been investigated. Pesticides were extracted and enriched by a mixed cartridge of C18 and -NH₂ modified C18, eluted with mixture of hexane-ethyl acetate (v:v, 9:1), and then determined by gas chromatography with electron capture detector (ECD). The relative standard deviations (RSD) for developed method were 0.9%~5.3% (10 ng/L, $n=5$). The recoveries for spiked seawater sample were 60.9%~113.3% with an exception of 30.8% for aldrin and 56.2% for *p,p'*-DDE. The detection limits (DL, 3σ) for developed method were 0.20 ng/L~2.18 ng/L.

Charter III is the application of above developed method. It was successfully used to investigate the concentration, and distribution of organochlorine and pyrethroid pesticides in surface seawater of Quanzhou Bay.

Charter IV, the conclusions of this work and prospects for further research were present in this part.

The achievements of this work is that a method for measurement of 20 different polarity pesticides, organochlorine and pyrethroid pesticides, in coastal and estuarine seawater has been developed. The target pesticides can be extracted and enriched by laboratory-made solid phase extraction (SPE) cartridge and then detected by GC-ECD. Good precision and low detection limits for developed method provide a good tool for the marine environmental chemistry and biogeochemistry study.

Keywords: pesticides; coastal and estuarine seawater; solid phase extraction and enrichment; gas chromatography.

名词缩略

LLE	: Liquid Liquid Extraction 液液萃取
LPME	: Liquid Phase Microextraction 液相微萃取
DLLME	: Dispersive Liquid Liquid Microextraction 分散液液微萃取
SPE	: Solid Phase Extraction 固相萃取
SPME	: Solid Phase Microextraction 固相微萃取
SBSE	: Stir Bar Sorptive Extraction 搅拌棒吸附萃取
GC-ECD	: Gas Chromatography- electron capture detector 气相色谱-电子捕获检测器
GC-MS	: Gas Chromatography-Mass Spectrometry 气相色谱-质谱
IS	: Internal Standard 内标物
Su	: Surrogate 替代物
alpha-BHC	: α -六六六
gamma-BHC	: γ -六六六
beta-BHC	: β -六六六
delta-BHC	: δ -六六六
aldrin	: 艾氏剂
endosulfan	: 硫丹
<i>p,p'</i> -DDE	: 对、对-滴滴依
dieldrin	: 狄氏剂
endrin	: 异狄氏剂
<i>o,p'</i> -DDT	: 邻、对-滴滴涕
<i>p,p'</i> -DDD	: 对、对-滴滴滴
<i>p,p'</i> -DDT	: 对、对-滴滴涕
bifenthrin	: 联苯菊酯
fenpropathrin	: 甲氰菊酯
tetradifon	: 三氯杀螨砒

cyfluthrin : 氟氯氰菊酯

cypermethrin : 氯氰菊酯

fluvalinate-tau: 氟胺氰菊酯

fenvalerate : 氰戊菊酯

deltamethrin : 溴氰菊酯

PCB209 : 十氯联苯

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

病、虫、草害是制约农业生产的重要因素之一，粮食需求与农业生产息息相关；当今世界的严峻问题是：如何从有限的土地上生产出足够的食物，以满足不断膨胀的世界人口的粮食需求。农药的使用可以极大的挽回世界粮食产量因病、虫、草害造成的损失。农药的使用不仅满足了世界人口的粮食需求，而且保证了世界农业生产的稳定发展。

农药指的是用于预防、消灭或者控制危害农、林业的病、虫、草和其他有害生物及有目的地调节植物、昆虫生长的化学合成或者来源于生物、其他天然物质的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂。农药种类多，主要包括杀虫剂、杀菌剂和除草剂，其中尤以杀虫剂为主，占农药总产量的 70%以上，按照化学结构不同，杀虫剂可分为有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类、有机氮类、拟除虫菊酯类以及其他种类杀虫剂^[1]。

有机氯类农药是发现和应用最早的一类人工合成杀虫剂，20 世纪 40~70 年代，该类农药在全世界广泛应用；1970 年前后，许多国家都颁布了禁用或限制使用有机氯类农药的规定，我国于 1982 年先后禁止该类农药的使用^[2]。虽然已经禁止有机氯类农药的使用，但是由于其高残留的性质，目前，在动、植物体内、环境等介质中仍有检出。拟除虫菊酯类农药是继有机氯、有机磷和氨基甲酸酯之后具有优异生物活性、较好环境相容性的一大类杀虫剂，占 19%的国际农药市场份额，在防治卫生害虫和农作物害虫中占有重要地位^[3]。

据报导，我国 20 世纪 90 年代后期使用的大量农药，约 80%经各种途径进入环境中，大部分农药最后汇入水体中，造成各种水体的污染^[4]。近岸与河口水体中的农药的浓度在 10^{-12} 量级，虽然含量低，却严重的影响了水生生物的生长，破坏生态系统的平衡。研究该区域农药污染，对污染物排放监控及海域环境监测具有重要意义。

1.1 有机氯和拟除虫菊酯类农药的简介

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库